

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-341586

(43)Date of publication of application : 27.11.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
G03G 9/087

(21)Application number : 2001-150657

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 21.05.2001

(72)Inventor : KAMIYAMA MIKIO
HAYASHI KENJI
YAMAZAKI HIROSHI
OMURA TAKESHI

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC LATENT IMAGE AND ITS PRODUCING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide small-diameter toner for developing an electrostatic latent image by which fixing property is made compatible with offset property, and its producing method.

SOLUTION: As for the toner for developing the electrostatic latent image incorporating at least resin, a colorant, a release agent and low softening point substance, the ratio (As/Ps) of the amount of the release agent (As) to the amount of the low softening point substance (Ps) existing near the surface of the toner is 2 to 15, and the ratio (Ai/Pi) of the amount of the release agent (Ai) to the amount of the low softening point substance (Pi) existing inside the toner is 0.05 to 0.5. Such toner and its producing method are provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-341586
(P2002-341586A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マコ-ト* (参考) |
|---------------------------|-------|--------------|-----------------|
| G 0 3 G 9/08 | 3 6 5 | G 0 3 G 9/08 | 3 6 5 2 H 0 0 5 |
| | 3 1 1 | | 3 1 1 |
| 9/087 | | | 3 8 1 |
| | | | 3 3 1 |

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 18 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2001-150657 (P2001-150657) | (71) 出願人 | 000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号 |
| (22) 出願日 | 平成13年 5 月21日 (2001. 5. 21) | (72) 発明者 | 神山 幹夫 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内 |
| | | (72) 発明者 | 林 健司 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内 |
| | | (72) 発明者 | 山崎 弘 東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式 会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像用トナー及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 小粒径静電潜像現像用トナーで定着性とオフセット性の両立を図ることのできる静電潜像現像用トナー及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも樹脂、着色剤、離型剤及び低軟化点物質とを含有する静電潜像現像用トナーにおいて、該静電潜像現像用トナーの表面近傍に存在する離型剤量 (A s) と低軟化点物質質量 (P s) の比 (A s / P s) が2~15であり、且つ、内部に存在する離型剤量 (A i) と低軟化点物質質量 (P i) の比 (A i / P i) が0.05~0.5であることを特徴とする静電潜像現像用トナー及びその製造方法。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも樹脂、着色剤、離型剤及び低軟化点物質とを含有する静電潜像現像用トナーにおいて、該静電潜像現像用トナーの表面近傍に存在する離型剤量（ A_s ）と低軟化点物質質量（ P_s ）の比（ A_s/P_s ）が2～15であり、且つ、内部に存在する離型剤量（ A_i ）と低軟化点物質質量（ P_i ）の比（ A_i/P_i ）が0.05～0.5であることを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【請求項2】 少なくとも樹脂粒子と着色剤粒子とを融着させてなる離型剤及び低軟化点物質を含有する静電潜像現像用トナーにおいて、少なくとも低軟化点物質を含有する樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させてなる粒子の表面にさらに少なくとも離型剤を含有する樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させてなることを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【請求項3】 粒径の異なる樹脂粒子（X）と樹脂粒子（Y）と着色剤粒子（Z）を塩析／融着させてなる静電潜像現像用トナーにおいて、樹脂粒子（X）の粒子径（ D_x ）、樹脂粒子（Y）の粒子径（ D_y ）と着色剤粒子の粒子径（ D_z ）の関係が下記関係を満足することを特徴とする静電潜像現像用トナー。

$$D_x < D_y < 1.5 D_z$$

$$D_x < D_z < D_y$$

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項記載の静電潜像現像用トナーを、小粒径粒子を中心成分とし、該小粒径粒子を大粒径粒子で被覆して製造することを特徴とする静電潜像現像用トナーの製造方法。

【請求項5】 中心の小粒径粒子が結晶性ポリエステルを20～50%含有し、表面の大粒径粒子が結晶性ポリエステルを2～15%、ワックスを5～20%含有することを特徴とする請求項4記載の静電潜像現像用トナーの製造方法。

【請求項6】 小粒径粒子の含有率が静電潜像現像用トナー全体の15～25%であることを特徴とする請求項4又は5記載の静電潜像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、静電潜像現像用トナー及びその製造方法に関し、更に詳しくは、小粒径静電潜像現像用トナーで定着性とオフセット性の両立を図ることのできる静電潜像現像用トナー及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】乳化重合で調製された樹脂粒子を塩析／融着して静電潜像現像用トナーとする技術は知られている。この技術は小粒径静電潜像現像用トナーを製造するためには好ましい製造方法である。しかし、定着性は静電潜像現像用トナーが小粒径化するに従って悪化する方向である。

2

【0003】一方、低温定着化を図るために低軟化点物質を含有させることは知られている。低軟化点物質を含有するために、樹脂粒子中にこの物質を含有させ、塩析／融着する方法がある。また、離型性を向上させるために、離型剤を樹脂粒子中に含有させ、塩析／融着する方法も知られている。

【0004】しかし、小粒径静電潜像現像用トナー中に低軟化点物質、離型剤を内包させた静電潜像現像用トナーでは定着性が予想以上に向上せず、かえってオフセットの問題や定着性自体の低下等の問題が発生してしまう。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、小粒径静電潜像現像用トナーで定着性とオフセット性の両立を図ることのできる静電潜像現像用トナー（単にトナーともいう）及びその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【0007】1. 少なくとも樹脂、着色剤、離型剤及び低軟化点物質とを含有する静電潜像現像用トナーにおいて、該静電潜像現像用トナーの表面近傍に存在する離型剤量（ A_s ）と低軟化点物質質量（ P_s ）の比（ A_s/P_s ）が2～15であり、且つ、内部に存在する離型剤量（ A_i ）と低軟化点物質質量（ P_i ）の比（ A_i/P_i ）が0.05～0.5であることを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【0008】2. 少なくとも樹脂粒子と着色剤粒子とを融着させてなる離型剤及び低軟化点物質を含有する静電潜像現像用トナーにおいて、少なくとも低軟化点物質を含有する樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させてなる粒子の表面にさらに少なくとも離型剤を含有する樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させてなることを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【0009】3. 粒径の異なる樹脂粒子（X）と樹脂粒子（Y）と着色剤粒子（Z）を塩析／融着させてなる静電潜像現像用トナーにおいて、樹脂粒子（X）の粒子径（ D_x ）、樹脂粒子（Y）の粒子径（ D_y ）と着色剤粒子の粒子径（ D_z ）の関係が下記関係を満足することを特徴とする静電潜像現像用トナー。

$$D_x < D_y < 1.5 D_z$$

$$D_x < D_z < D_y$$

4. 前記1～3のいずれか1項記載の静電潜像現像用トナーを、小粒径粒子を中心成分とし、該小粒径粒子を大粒径粒子で被覆して製造することを特徴とする静電潜像現像用トナーの製造方法。

【0011】5. 中心の小粒径粒子が結晶性ポリエステルを20～50%含有し、表面の大粒径粒子が結晶性ポリエステルを2～15%、ワックスを5～20%含有することを特徴とする前記4記載の静電潜像現像用トナー

(3)

3

の製造方法。

【0012】6. 小粒径粒子の含有率が静電潜像現像用トナー全体の15～25%であることを特徴とする前記4又は5記載の静電潜像現像用トナーの製造方法。

【0013】本発明を更に詳しく説明する。本発明者らは鋭意検討した結果、表面に存在する離型剤の量と低軟化点物質の量との関係が定着性と離型性の両立を図る観点で重要であることを見だし、本発明を完成するに至ったものである。

【0014】表面近傍に存在する離型剤の量を表面近傍に存在する低軟化点物質の量の2倍以上とすることで、離型性を発揮することができるとともに、低軟化点物質による紙等への接着性も確保することができることを見出した。

【0015】また、内部に存在する離型剤の量と内部に存在する低軟化点物質の量の比を0.5以下とすることで、粒子間の接着性及び紙等への接着性を向上することができることを見出した。

【0016】また、本発明のトナーは塩析／融着法により製造することができる。この製造方法では粒子を塩析すると同時に融着させる方法である。塩析／融着させる際、粒子間のバラツキがあると定着性にバラツキを発生してしまう。本発明の構成では表面近傍と内部とで低軟化点物質と離型剤との存在状態に差を設けることが必須である。この場合に逐次添加する粒子を変化させる方法では粒子の塩析／融着時にバラツキを生じやすい。本発明者らは鋭意検討した結果、塩析／融着時のエネルギー差を利用し、塩析／融着するための粒子の大きさを制御することで表面近傍と内部構造の変化を一段の処理、且つ、変動幅を極限まで抑制して調製することのできる方法を見いだしたものである。

【0017】すなわち、粒子の大きさの差に従って塩析／融着の速度が変化することを見いだした。小粒径の粒子から塩析／融着が始まり、逐次大粒径の粒子を塩析／融着させることで、表面近傍と内部の各素材の存在状態を制御することができることを見いだしたものである。

【0018】以下、樹脂粒子の材料及び製造方法の例について記述する。

《材料》

〔単量体〕重合性単量体としては、ラジカル重合性単量体を必須の構成成分とし、必要に応じて架橋剤を使用することができる。また、以下の酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体を少なくとも1種類含有させることが好ましい。

【0019】(1) ラジカル重合性単量体

ラジカル重合性単量体成分としては、特に限定されるものではなく従来公知のラジカル重合性単量体を用いることができる。また、要求される特性を満たすように、1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

4

【0020】具体的には、芳香族系ビニル単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を用いることができる。

【0021】芳香族系ビニル単量体としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、p-エチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。

【0022】(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、β-ヒドロキシアクリル酸エチル、γ-アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

【0023】ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられる。

【0024】ビニルエーテル系単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0025】モノオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

【0026】ジオレフィン系単量体としては、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等が挙げられる。

【0027】ハロゲン化オレフィン系単量体としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等が挙げられる。

【0028】(2) 架橋剤

架橋剤としては、トナーの特性を改良するためにラジカル重合性架橋剤を添加しても良い。ラジカル重合性架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。

【0029】(3) 酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体

50

(4)

5

酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体としては、例えば、カルボキシル基含有単量体、スルホン酸基含有単量体、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、第4級アンモニウム塩等のアミン系の化合物を用いることができる。

【0030】酸性基を有するラジカル重合性単量体としては、カルボン酸基含有単量体として、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル等が挙げられる。

【0031】スルホン酸基含有単量体としては、スチレンスルホン酸、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル等が挙げられる。

【0032】これらは、ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属塩あるいはカルシウムなどのアルカリ土類金属塩の構造であってもよい。

【0033】塩基性基を有するラジカル重合性単量体としては、アミン系の化合物があげられ、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、および上記4化合物の4級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド；ビニルピリジン、ビニルピロリドン；ビニルN-メチルピリジニウムクロリド、ビニルN-エチルピリジニウムクロリド、N,N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N,N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を挙げることができる。

【0034】本発明に用いられるラジカル重合性単量体としては、酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体が単量体全体の0.1~15質量%使用することが好ましく、ラジカル重合性架橋剤はその特性にもよるが、全ラジカル重合性単量体に対して0.1~10質量%の範囲で使用する事が好ましい。

【0035】〔連鎖移動剤〕分子量を調整することを目的として、一般的に用いられる連鎖移動剤を用いることが可能である。

【0036】連鎖移動剤としては、特に限定されるものではなく例えばオクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル、四臭化炭素および α -メチルスチレンダイマー等が使用される。

【0037】〔重合開始剤〕本発明に用いられるラジカル重合開始剤は水溶性であれば適宜使用が可能である。

6

例えば過硫酸塩（過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等）、アゾ系化合物（4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸及びその塩、2, 2'-アゾビス（2-アミノジプロパン）塩等）、パーオキシド化合物等が挙げられる。

【0038】更に上記ラジカル性重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とする事が可能である。レドックス系開始剤を用いる事で、重合活性が上昇し重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短縮が期待できる。

【0039】重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であればどの温度を選択しても良いが例えば50℃から90℃の範囲が用いられる。但し、常温開始の重合開始剤、例えば過酸化水素-還元剤（アスコルビン酸等）の組み合わせを用いる事で、室温またはそれ以上の温度で重合する事も可能である。

【0040】〔界面活性剤〕前述のラジカル重合性単量体を使用して重合を行うためには、界面活性剤を使用して水系媒体中に油滴分散を行う必要がある。この際に使用することのできる界面活性剤としては特に限定されるものではないが、下記のイオン性界面活性剤を好適なものとして挙げる事ができる。

【0041】イオン性界面活性剤としては、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3, 3-ジスルホンジフェニル尿素-4, 4-ジアゾ-ビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2, 2, 5, 5-テトラメチルトリフェニルメタン-4, 4-ジアゾ-ビス- β -ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム等）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム等）、脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等）が挙げられる。

【0042】また、ノニオン性界面活性剤も使用することができる。具体的には、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドとポリエチレンオキサールの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキサイド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキサールのエステル、ソルビタンエステル等をあげることができる。

【0043】本発明において、これらは、主に乳化重合時の乳化剤として使用されるが、他の工程または使用目的で使用してもよい。

【0044】〔着色剤〕着色剤としては無機顔料、有機

50

(5)

7

顔料、染料を挙げることができる。

【0045】無機顔料としては、従来公知のものを用いることができる。具体的な無機顔料を以下に例示する。

【0046】黒色の顔料としては、例えば、ファーンブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。

【0047】これらの無機顔料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2〜20質量%であり、好ましくは3〜15質量%が選択される。

【0048】磁性トナーとして使用する際には、前述のマグネタイトを添加することができる。この場合には所定の磁気特性を付与する観点から、トナー中に20〜60質量%添加することが好ましい。

【0049】有機顔料及び染料としても従来公知のものを用いることができる。具体的な有機顔料及び染料を以下に例示する。

【0050】マゼンタまたはレッド用の顔料としては、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

【0051】オレンジまたはイエロー用の顔料としては、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメントイエロー185、C. I. ピグメントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー156、等が挙げられる。

【0052】グリーンまたはシアン用の顔料としては、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:2、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

8

【0053】また、染料としてはC. I. ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、同122、C. I. ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C. I. ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いる事ができ、またこれらの混合物も用いる事ができる。

【0054】これらの有機顔料及び染料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2〜20質量%であり、好ましくは3〜15質量%が選択される。

【0055】着色剤は表面改質して使用することもできる。その表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができ、具体的にはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等が好ましく用いることができる。

【0056】《製造工程》本発明の重合トナーの製造工程は、モノマー溶液を水系媒体中に分散し、ついで重合法により樹脂粒子(A)を調製する工程、前記樹脂粒子分散液を用いて水系媒体中で樹脂粒子(A)と着色剤粒子とを塩析/融着させ所定の粒径まで成長させる融着工程、樹脂粒子(B)を添加し樹脂粒子(A)と着色剤粒子の塩析/融着で構成された核体粒子表面に樹脂粒子(B)を塩析/融着する第二の融着工程、樹脂粒子(B)を塩析/融着した粒子を被膜化及び形状を制御する熟成工程、得られた粒子を水系媒体中より濾過し界面活性剤などを除去する洗浄工程、得られた粒子を乾燥させる工程、さらに乾燥させて得られた粒子に外添剤などを添加する外添剤添加工程などから構成される。ここで樹脂粒子(A)としては離型剤その他の材料を内包した樹脂粒子であってもよい。

【0057】また、着色剤に限らず、トナーの構成要素である荷電制御剤や離型剤等も融着工程で粒子として添加し、トナーへ融着することができる。

【0058】なお、分子量を調整するためには重合開始剤の量や反応温度、さらには連鎖移動剤の添加により調整することができる。また、樹脂自体を2山分布以上の構成とするためには、乳化重合法等で樹脂粒子を調製し、重合反応終了後にラジカル重合性単量体を追加添加し重合を行うことで樹脂粒子中の分子量分布を調整することができる。

【0059】なお、ここで水系媒体とは主成分として水からなるもので、水の含有量が50質量%以上であるものを示す。水以外のものとしては、水に溶解する有機溶媒を挙げることができ、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランなどをあげることができる。好ましくは樹脂を溶解しない有機溶媒である、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール

(6)

9

ルのようなアルコール系有機溶媒が特に好ましい。

【0060】本発明での好ましい重合法としては、ラジカル重合性単量体を使用した乳化重合がある。また、離型剤を内包した樹脂粒子を調製するためには、ラジカル重合性単量体中に離型剤を溶解した溶液を臨界ミセル濃度以下の界面活性剤を溶解させた水系媒体中に機械的エネルギーによって油滴分散させた分散液に、水溶性重合開始剤を加え、ラジカル重合させる方法をあげることができる。この場合、モノマー中に油溶性の重合開始剤を加えて使用してもよい。

【0061】この油滴分散を行うための分散機としては特に限定されるものではないが、例えばクレアミックス、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴーリンや圧力式ホモジナイザー等をあげることができる。

【0062】着色剤自体は表面改質して使用してもよい。着色剤の表面改質法は、溶媒中に着色剤を分散し、その中に表面改質剤を添加した後昇温し反応を行う。反応終了後、ろ過し同一の溶媒で洗浄ろ過を繰り返し乾燥させ表面改質剤で処理された顔料を得る。

【0063】着色剤粒子は着色剤を水系媒体中に分散して調製させる方法がある。この分散は、水中で界面活性剤濃度を臨界ミセル濃度 (CMC) 以上にした状態で行われる。

【0064】顔料分散時の分散機は特に限定されないが、好ましくはクレアミックス、超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリンや圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機、サンドグライNDER、ゲッツマンミルやダイヤモンドファインミル等の媒体型分散機が挙げられる。

【0065】ここで使用される界面活性剤は、前述の界面活性剤を使用することができる。塩析/融着を行う工程は、樹脂粒子及び着色剤粒子とが存在している水中にアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩等からなる塩析剤を臨界凝集濃度以上の凝集剤として添加し、ついで樹脂粒子のガラス転移点以上に加熱することで塩析を進行させると同時に融着を行う工程である。

【0066】ここで、塩析剤であるアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩は、アルカリ金属として、リチウム、カリウム、ナトリウム等が挙げられ、アルカリ土類金属として、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられ、好ましくはカリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウムが挙げられる。また塩を構成するものとしては、塩素塩、臭素塩、沃素塩、炭酸塩、硫酸塩等が挙げられる。

【0067】本発明の融着を塩析/融着で行う場合、塩析剤を添加した後に放置する時間をできるだけ短くすることが好ましい。この理由は明確ではないが、塩析した後の放置時間により、粒子の凝集状態が変動したり、粒径分布が不安定になったり、融着させたトナーの表面性

10

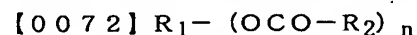
が変動する問題が発生するため、塩析剤添加後の放置時間は短い方が好ましい。この塩析剤を添加する温度は特に限定されない。

【0068】また、本発明では、樹脂粒子の分散液をできるだけ速やかに昇温し、樹脂粒子のガラス転移温度以上に加熱する方法を使用することが好ましい。この昇温までの時間としては30分未満、好ましくは10分未満である。さらに、昇温を速やかに行う必要があるが、昇温速度としては、1℃/分以上が好ましい。上限としては特に明確ではないが、急速な塩析/融着の進行により粗大粒子の発生を抑制する観点で、15℃/分以下が好ましい。特に好ましい形態としては、塩析/融着をガラス転移温度以上になった時点でも継続して進行させる方法をあげることができる。この方法とすることで、粒子の成長とともに融着を効果的に進行させることができ、最終的にトナーとしての耐久性を向上させることができる。

【0069】ここで、本発明の融着されて得られたトナーの粒径は、体積平均粒径で3~9μmである。これらのトナーの体積平均粒径は、コールターカウンターT A-II、コールターマルチサイザー、SLAD1100 (島津製作所社製レーザー回折式粒径測定装置) 等を用いて測定することができる。コールターカウンターT A-II及びコールターマルチサイザーではアパーチャー径=100μmのアパーチャーを用いて2.0~40μmの範囲における粒径分布を用いて測定されたものを示す。

【0070】さらに、トナーとしては、3.0μm以下の微粉トナー量が個数分布で全体の20個数%以下、さらに好ましくは2.0μm以下の微粉トナー量が10個数%以下であるのがよい。この微粉トナー量は大塚電子社製電気泳動光散乱光度計ELS-800を用いて測定することができる。この範囲に粒径分布を調整するためには、塩析/融着段階での温度制御を狭くすることがよい。具体的にはできるだけすばやく昇温する、すなわち、昇温速度を早くすることである。この条件としては、前述の条件に示したものであり、昇温までの時間としては30分未満、好ましくは10分未満、さらに、昇温速度としては、1~15℃/分が好ましい。

【0071】本発明の離型剤としては、下記一般式で示されるエステル化合物が好ましく使用できる。



式中、nは1~4の整数、好ましくは2~4、さらに好ましくは3~4、特に好ましくは4を表し、R₁、R₂は置換基を有しても良い炭化水素基を示す。尚、R₁は炭素数1~40、好ましくは1~20、さらに好ましくは2~5であり、R₂は炭素数1~40、好ましくは16~30、さらに好ましくは18~26である。以下に好ましい具体例を挙げる。



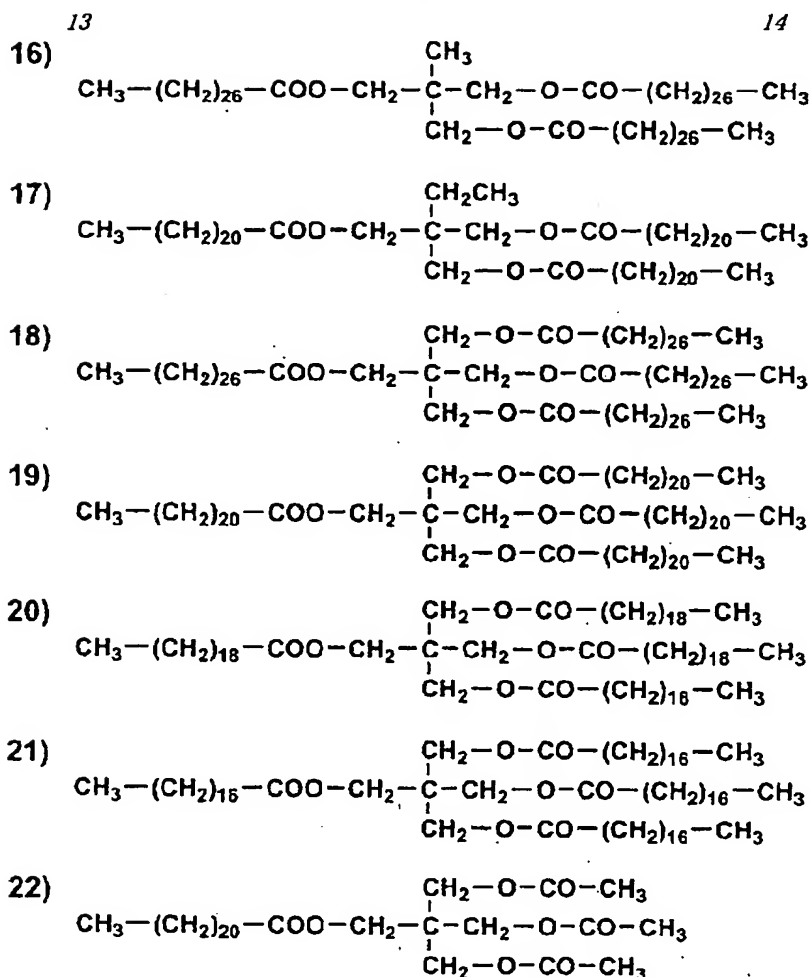
(7)

- 2) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{18} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_{17} - \text{CH}_3$ * $\text{O} - (\text{CH}_2)_{20} - \text{CH}_3$
- 3) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{20} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_{17} - \text{CH}_3$ [0073]
- 4) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_{19} - \text{CH}_3$ [化1]
- 5) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{20} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_6 - \text{O} - \text{C}^*$
- 6)
$$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{20} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{20} - \text{CH}_3$$
- 7)
$$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{22} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{22} - \text{CH}_3$$
- 8)
$$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{22} - \text{COO} - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{| \text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{22} - \text{CH}_3$$
- 9)
$$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{26} - \text{COO} - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{| \text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{26} - \text{CH}_3$$
- 10)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{26} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{26} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{26} - \text{CH}_3 \end{array}$$
- 11)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{22} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{22} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{22} - \text{CH}_3 \end{array}$$
- 12)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{OH} \\ | \\ \text{CH} - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{26} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{26} - \text{CH}_3 \end{array}$$
- 13)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{OH} \\ | \\ \text{CH} - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{22} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{22} - \text{CH}_3 \end{array}$$
- 14)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{OH} \\ | \\ \text{CH} - \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{26} - \text{CH}_3 \end{array}$$
- 15)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{OH} \\ | \\ \text{CH} - \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{22} - \text{CH}_3 \end{array}$$

[0074]

40 [化2]

(8)



【0075】上記化合物の添加量は、トナー全体に対して1～30質量%、好ましくは2～20質量%、さらに好ましくは3～15質量%である。

【0076】トナーは、着色剤、離型剤以外にトナー用材料として種々の機能を付与することのできる材料を加えてもよい。具体的には荷電制御剤等が挙げられる。これらの成分は前述の塩析／融着段階で樹脂粒子と着色剤粒子と同時に添加し、トナー中に包含する方法、樹脂粒子自体に添加する方法等種々の方法で添加することができる。

【0077】荷電制御剤も同様に種々の公知のもので、且つ水中に分散することのできるものを使用することができる。具体的には、ニグロシン系染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等が挙げられる。

【0078】〈外添剤〉本発明のトナーには、流動性、帯電性の改良およびクリーニング性の向上などの目的で、いわゆる外添剤を添加して使用することができる。これら外添剤としては特に限定されるものではなく、種々の無機微粒子、有機微粒子及び滑剤を使用することができる。

【0079】無機微粒子としては、従来公知のものを使用することができる。具体的には、シリカ、チタン、アルミナ微粒子等が好ましく用いることができる。これら無機微粒子としては疎水性のものが好ましい。具体的には、シリカ微粒子として、例えば日本アエロジル社製の市販品R-805、R-976、R-974、R-972、R-812、R-809、ヘキスト社製のHVK-2150、H-200、キャボット社製の市販品TS-720、TS-530、TS-610、H-5、MS-5等が挙げられる。

【0080】チタン微粒子としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品T-805、T-604、テイカ社製の市販品MT-100S、MT-100B、MT-500BS、MT-600、MT-600SS、JA-1、富士チタン社製の市販品TA-300SI、TA-500、TAF-130、TAF-510、TAF-510T、出光興産社製の市販品IT-S、IT-OA、IT-OB、IT-OC等が挙げられる。

【0081】アルミナ微粒子としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品RFY-C、C-604、石原産業社製の市販品TTO-55等が挙げられる。

【0082】また、有機微粒子としては数平均一次粒子

(9)

15

径が10～2000nm程度の球形の有機微粒子を使用することができる。このものとしては、スチレンやメチルメタクリレートなどの単独重合体やこれらの共重合体を使用することができる。

【0083】滑剤には、例えばステアリン酸の亜鉛、アルミニウム、銅、マグネシウム、カルシウム等の塩、オレイン酸の亜鉛、マンガン、鉄、銅、マグネシウム等の塩、パルミチン酸の亜鉛、銅、マグネシウム、カルシウム等の塩、リノール酸の亜鉛、カルシウム等の塩、リシノール酸の亜鉛、カルシウムなどの塩等の高級脂肪酸の金属塩が挙げられる。

【0084】これら外添剤の添加量は、トナーに対して0.1～5質量%が好ましい。外添剤の添加方法としては、タービュラーミキサー、ヘンシエルミキサー、ナウターミキサー、V型混合機などの種々の公知の混合装置を使用することができる。

【0085】〈現像剤〉本発明のトナーは、一成分現像剤でも二成分現像剤として用いてもよい。

【0086】一成分現像剤として用いる場合は、非磁性一成分現像剤があげられる。又、キャリアと混合して二成分現像剤として用いることができる。この場合は、キャリアの磁性粒子として、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の従来から公知の材料を用いることが出来る。特にフェライト粒子が好ましい。上記磁性粒子は、その体積平均粒径としては15～100 μ m、より好ましくは25～80 μ mのものがよい。

【0087】キャリアの体積平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス (HELOS)」(シンパティック (SYMPATEC) 社製) により測定することができる。

【0088】キャリアは、磁性粒子が更に樹脂により被覆されているもの、あるいは樹脂中に磁性粒子を分散させたいわゆる樹脂分散型キャリアが好ましい。コーティング用の樹脂組成としては、特に限定は無いが、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、エステル系樹脂或いはフッ素含有重合体系樹脂等が用いられる。また、樹脂分散型キャリアを構成するための樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用することができ、例えば、スチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、フェノール樹脂等を使用することができる。

【0089】〔低軟化点物質〕低軟化点物質としては結晶性の物質であることが好ましい。この場合、融点が60～130℃、数平均分子量が1,500～15,000、融点+20℃での熔融粘度が100dPa・s以下であることが好ましい。

【0090】かかる低軟化点物質の融点は60～130℃であることが好ましく、更に好ましくは60～120℃とされる。

16

【0091】60～130℃の範囲に融点を有する低軟化点物質によれば、得られるトナーにおいて、その全体の熔融粘度を下げる事が可能となり、紙等に対する接着性の向上を図ることができる。しかも、当該低軟化点物質が存在しても、高温側の弾性率が好ましい範囲に維持されるため、良好な耐オフセット性が発揮される。低軟化点物質の融点が60℃未満の場合には、定着性自体は向上するものの、保存性が低下し実用性に問題を生じる。一方、融点が130℃を超える場合には、熔融開始温度が高くなるために、定着性の向上に対する寄与が低く、定着性改良の効果発揮が少なくなる。

【0092】ここに、低軟化点物質の融点とは、示差熱量分析装置(DSC)にて測定された値をいう。具体的には、0℃から200℃まで10℃/minの条件で昇温(第1昇温過程)したときに測定される吸熱ピークの最大ピークを示す温度を融点とする。具体的な測定装置としては、パーキンエルマー社製のDSC-7等を挙げることができる。

【0093】低軟化点物質の数平均分子量は1,500～15,000であることが好ましく、更に好ましくは2,000～10,000とされる。

【0094】1,500～15,000の範囲に数平均分子量を有する低軟化点物質によれば、得られるトナーにおいて、その全体の熔融粘度低下を発揮させるための樹脂との熔融状態での相溶性が向上され、より低温側での定着性が向上する。この数平均分子量が1,500未満の場合では、低軟化点物質の熔融粘度が過度に低くなり、却って相溶状態が不均一になりやすく、定着性を向上することができにくくなる。一方、数平均分子量が15,000を超える場合には、低軟化点物質の熔融に時間がかかり、この場合でも相溶状態が不均一になるために、定着性の向上効果が低くなってしまふ。

【0095】ここに、低軟化点物質の数平均分子量とは、下記の条件に従って測定された分子量から求められる値をいう。

【0096】(条件)

・使用機種:「LC-6A」(島津製作所社製)

・カラム:「ウルトラスタイラジェルPlus」

・分析温度:60℃

・溶媒: $\text{=m-クレゾール/クロロベンゼン}=3/1$ (体積比)

・検量線:標準ポリスチレン検量線

低軟化点物質の熔融粘度(融点+20℃での熔融粘度)は100dPa・s以下であることが好ましく、更に好ましくは60dPa・s以下とされる。

【0097】熔融粘度が100dPa・s以下である結晶性物質によれば、得られるトナーにおいて、無定形高分子を含めた全体の熔融粘度を下げる事が可能になり、定着性が向上する。この熔融粘度が100dPa・sを超える場合には、全体の熔融粘度が高くなるため

(10)

17

に、定着性の向上効果が低くなってしまふ。

【0098】ここに、低軟化点物質の熔融粘度（融点+20℃での熔融粘度）とは、コーンプレート粘度計で測定された値をいう。

【0099】低軟化点物質のGPCでのピーク分子量は6,000~50,000とされる。

【0100】〔低軟化点物質を構成する化合物〕低軟化点物質を構成する化合物としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミドを挙げることができ、脂肪族ジオールと、脂肪族ジカルボン酸（酸無水物および酸塩化物を含む）とを反応させて得られるポリエステル、脂肪族ジ20 アミンと、脂肪族ジカルボン酸（酸無水物および酸塩化物を含む）とを反応させて得られるポリアミドが好ましい。

【0101】結晶性ポリエステルを得るために使用されるジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4,ブテンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサングリコール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールZ、水素添加ビスフェノールA等を挙げることができる。

【0102】結晶性ポリアミドを得るために使用されるジアミンとしては、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、1,4-ブタンジ20 アミン、1,4,ブテンジアミン、2,2-ジメチル-1,3-ブタンジアミン、1,5-ペンタンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、1,4-シクロヘキサレンジアミン、1,4-シクロヘキサンジメタチルアミン等を挙げることができる。

【0103】結晶性ポリエステルおよび結晶性ポリアミドを得るために使用されるジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコ酸、イタコン酸、グルタコ酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、これらの酸無水物あるいは酸塩化物を挙げることができる。

【0104】特に好ましい低軟化点物質としては、シクロヘキサンジオールとアジピン酸とを反応して得られるポリエステル、1,6-ヘキサンジオールとセバシン酸とを反応して得られるポリエステル、エチレングリコールとコハク酸とを反応して得られるポリエステル、エチレ

18

ングリコールとセバシン酸とを反応して得られるポリエステル、1,4-ブタンジオールとコハク酸とを反応して得られるポリエステルを挙げることができ、これらのうち、シクロヘキサンジオールとアジピン酸とを反応して得られるポリエステルが最も好ましい。

【0105】本発明において、表面近傍とはトナー粒子の最表面から粒径の33%（例えば粒径が6μmのトナー粒子場合、最表面から2μmまで）程度までの深さを示す。この深さよりも深い部分は定着時に表面に析出して機能しにくく、この深さ以上深い部分は効果を発揮しにくい。

【0106】又、本発明において、内部とはトナー最表面より粒径の33%以上深い部分を示す。この深さに存在する成分はトナー間の接着に対して粒子間接着の凝集力を付与する機能を有する。

【0107】〔離型剤を内包する樹脂粒子（表面近傍を構成する粒子）〕離型剤をモノマーに溶かし、ミニエマルジョン重合法で重合することにより離型剤を内包した樹脂粒子を得ることができる。この場合、離型剤の比率が樹脂粒子全体に対して5~30質量%となるように添加することがよい。この添加量が過小の場合は離型剤の効果を発揮しにくく、添加量が過大な場合には、トナーとしての流動性低下等の問題を発生しやすい。

【0108】低軟化点物質を含有させる場合には、表面近傍に存在する離型剤量（As）と低軟化点物質質量（Ps）の比（As/Ps）が2以上になるように表面近傍を構成する樹脂粒子中に添加するとよい。すなわち、低軟化点物質は表面近傍を構成する樹脂粒子中に0.5~10質量%添加されることが好ましい。

【0109】〔低軟化点物質を含有する樹脂粒子（内部を構成する粒子）〕低軟化点物質もモノマーに溶解させて、ミニエマルジョン重合法で重合することにより低軟化点物質を内包した樹脂粒子として得られる。この場合、低軟化点物質の比率が樹脂粒子全体に対して10~50質量%となるように添加することがよい。この添加量が過小の場合は低軟化点物質の定着性改善効果を発揮しにくく、添加量が過大な場合には、トナーとしての流動性低下等の問題を発生しやすい。なお、離型剤を内包させてもよい。この場合、離型剤を含有させる場合には、表面近傍に存在する離型剤量（Ai）と低軟化点物質質量（Pi）の比（Ai/Pi）が0.5以下になるように内部を構成する樹脂粒子中に添加するとよい。

【0110】本発明のトナーは、少なくとも樹脂粒子と着色剤粒子とを融着させてなる離型剤及び低軟化点物質を含有するトナーにおいて、少なくとも低軟化点物質を含有する樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/融着させてなる粒子の表面にさらに少なくとも離型剤を含有する樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/融着させることで製造することができる。

【0111】さらに、本発明のトナーは、下記一般式で

50

(11)

19

示す関係を有する、粒径の異なる樹脂粒子 (X) と樹脂粒子 (Y) と着色剤粒子 (Z) を使用し、塩析／融着させることで製造することができる。

【0112】 $D_x < D_y < 1.5 D_z$

$D_x < D_z < D_y$

樹脂粒子 (X) の粒子径 (D_x)

樹脂粒子 (Y) の粒子径 (D_y)

着色剤粒子の粒子径 (D_z)

この粒子径とは走査型電子顕微鏡で観察した数平均一次*

20

* 粒子径である。

【0113】

【実施例】＜結晶性化合物の調製＞

【調製例1～4】下記表1に示す処方に従って、カルボン酸とアルコールとを脱水縮合反応させることにより、低軟化点物質 (P1, P2, P3, P4) を調製した。

【0114】

【表1】

| 低軟化点物質 | 組成 | 融点 | Mn | 熔融粘度 dPa・s |
|--------|-------------|-------|-------|---------------|
| P1 | EG+コハク酸 | 101°C | 8,600 | 33.0 |
| P2 | CHD+アジピン酸 | 91°C | 5,100 | 4.1 |
| P3 | CHD+アジピン酸 | 104°C | 9,100 | 50.0 |
| P4 | 1,6HD+セバシン酸 | 65°C | 3,700 | 13.3 |

【0115】表中、EGはエチレングリコール、CHDは1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 6HDは1, 6-ヘキサジオールである。

【0116】(HPラテックス1の調製例) 攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を付けた5000 mlのセパラブルフラスコに予めアニオン系活性剤 (ドデシルスルホン酸ナトリウム: SDS) 7.08 gをイオン交換水 (2760 g) に溶解させた溶液を添加する。窒素気流下230 rpmの攪拌速度で攪拌しつつ、内温を80°Cに昇温させた。一方でスチレン115.1 g、n-ブチルアクリレート42.0 g、メタクリル酸10.9 g、例示化合物19) 5 g、低軟化点物質P1の56.0 gからなるモノマー溶液を作製した。ついで、前記SDS水溶液へ循環経路を有する機械式分散機 (クレアミックス) により上記モノマー溶液を混合分散させ、均一な分散粒子径を有する乳化粒子を含む乳化液※

※を作製した。さらに、ついで、重合開始剤 (過硫酸カリウム: KPS) 0.42 gをイオン交換水200 gに溶解させた溶液を添加し、その後75°Cに昇温し、前記モノマー溶液を1時間で滴下し、さらに75°Cにて2時間加熱、攪拌することでラテックス粒子を作製した。このラテックスをHPラテックス1とする。大塚電子社製の電気泳動光散乱光度計ELS-800を用いて、上記ラテックスの粒径を測定した結果、質量平均径でこの粒子の粒子径は85 nmであり、このもののGPCによるピーク分子量は51.8万であった。

【0117】下記表2に上記HPラテックス1の調製において種々の離型剤、低軟化点物質を変更した例を示す。

【0118】

【表2】

| HPラテックス番号 | 離型剤 | 低軟化点物質 | 粒径 | ピーク分子量 | 反応温度／加熱時間 |
|-----------|--------|----------|-------|--------|-----------|
| HPラテックス1 | 19=5g | P1=56.0g | 85nm | 51.8万 | 75°C／2時間 |
| HPラテックス2 | 19=10g | P1=56.0g | 93nm | 50.9万 | 75°C／2時間 |
| HPラテックス3 | 19=20g | P1=56.0g | 84nm | 50.8万 | 75°C／2時間 |
| HPラテックス4 | 20=5g | P1=68.0g | 110nm | 50.9万 | 75°C／2時間 |
| HPラテックス5 | 21=5g | P2=56.0g | 120nm | 50.8万 | 75°C／2時間 |
| HPラテックス6 | 19=10g | P3=56.0g | 98nm | 41.0万 | 85°C／2時間 |
| HPラテックス7 | 19=10g | P4=56.0g | 95nm | 51.2万 | 75°C／2時間 |
| HPラテックス8 | 19=30g | P1=56.0g | 87nm | 50.1万 | 75°C／2時間 |
| HPラテックス9 | 無し | P1=56.0g | 93nm | 50.9万 | 75°C／2時間 |
| HPラテックス10 | 19=10g | 無し | 93nm | 50.9万 | 75°C／2時間 |
| HPラテックス11 | 無し | 無し | 93nm | 50.9万 | 75°C／2時間 |

【0119】(LPラテックス1の調製例1) 攪拌装置を有するフラスコにてスチレン383.6 g、n-ブチルアクリレート140.0 g、メタクリル酸36.4 g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル10.8 gの溶液に例示化合物19) 72.0 g、低軟化点物質P1の10 gを80°Cに加熱し溶解する。ついで、SDSの1.6 gを2000 mlの水に溶解させた溶液を80°Cに加熱し、そのSDS水溶液へ循環経路

を有する機械式分散機 (クレアミックス) により上記モノマー溶液を混合分散させ、均一な分散粒子径を有する乳化粒子を含む乳化液を作製した。

【0120】引き続き重合開始剤 (KPS) 19.1 gをイオン交換水240 mlに溶解させた溶液を添加し、さらに水750 mlを添加し、85°Cに加熱する。85°Cにて3時間反応させ、ラテックス粒子を得た。このラテックス粒子をLPラテックス1とする。このもの

(12)

21

の粒子径は119nmであり、このもののピーク分子量は5.3万であった。

【0121】下記表3に上記Lプラテックス1の調製において種々の離型剤、低軟化点物質を変更した例を示す *

| Lプラテックス番号 | 離型剤 | 低軟化点物質 | 粒径 | ピーク分子量 | 反応温度/加熱時間 |
|-----------|--------|--------|-------|--------|-----------|
| Lプラテックス1 | 19=72g | P1=10g | 119nm | 5.3万 | 85℃/3時間 |
| Lプラテックス2 | 19=72g | P1=7g | 123nm | 2.3万 | 85℃/3時間 |
| Lプラテックス3 | 19=72g | P1=20g | 121nm | 5.3万 | 85℃/3時間 |
| Lプラテックス4 | 19=72g | P1=30g | 132nm | 5.3万 | 85℃/3時間 |
| Lプラテックス5 | 20=72g | P2=10g | 119nm | 5.8万 | 80℃/3時間 |
| Lプラテックス6 | 21=72g | P3=10g | 120nm | 4.3万 | 90℃/3時間 |
| Lプラテックス7 | 19=72g | P4=10g | 121nm | 5.3万 | 85℃/3時間 |
| Lプラテックス8 | 19=72g | P1=40g | 133nm | 5.3万 | 85℃/3時間 |
| Lプラテックス9 | 無し | P1=10g | 119nm | 5.3万 | 85℃/3時間 |
| Lプラテックス10 | 19=72g | 無し | 119nm | 5.3万 | 85℃/3時間 |
| Lプラテックス11 | 無し | 無し | 119nm | 5.3万 | 85℃/3時間 |

【0123】(トナー調製例)

着色粒子Bkaの製造

nードデシル硫酸ナトリウムの90gをイオン交換水1600mlに攪拌溶解する。この液に、攪拌下、モーガルL(キャボット社製カーボンブラック)200gを徐々に加え、ついで、クレアミックスを用いて分散した。分散条件を種々変更し、大塚電子社製の電気泳動光散乱光度計ELS-800を用いた上記分散液の粒径が質量平均径で76nm(着色剤分散液Bka1)、93nm(着色剤分散液Bka2)、109nm(着色剤分散液Bka3)、126nm(着色剤分散液Bka4)のものを得た。

【0124】着色粒子Yaの製造

nードデシル硫酸ナトリウムの90gをイオン交換水1600mlに攪拌溶解する。この液に、攪拌下、C. I. Solvent Yellow93の200gを徐々に加え、ついで、クレアミックスを用いて分散した。分散条件を種々変更し、大塚電子社製の電気泳動光散乱光度計ELS-800を用いた上記分散液の粒径が質量平均径で70nm(着色剤分散液Ya1)、101nm(着色剤分散液Ya2)、110nm(着色剤分散液Ya3)、125nm(着色剤分散液Ya4)のものを得た。また、C. I. Solvent Yellow93の代わりにC. I. Pigment Yellow180を使用した他は同様にして101nmの粒径を有する分散液を得た(着色剤分散液Ya5)。

【0125】着色粒子Maの製造

nードデシル硫酸ナトリウムの90gをイオン交換水1600mlに攪拌溶解する。この液に、攪拌下、C. I. Pigment Red122の200gを徐々に加え、ついで、クレアミックスを用いて分散した。分散条件を種々変更し、大塚電子社製の電気泳動光散乱光度計ELS-800を用いた上記分散液の粒径が質量平均径で71nm(着色剤分散液Ma1)、101nm(着色剤分散液Ma2)、108nm(着色剤分散液Ma

22

*す。

【0122】

【表3】

3)、122nm(着色剤分散液Ma4)のものを得た。

【0126】着色粒子Caの製造

nードデシル硫酸ナトリウムの90gをイオン交換水1600mlに攪拌溶解する。この液に、攪拌下、C. I. Pigment Blue15:3の200gを徐々に加え、ついで、クレアミックスを用いて分散した。分散条件を種々変更し、大塚電子社製の電気泳動光散乱光度計ELS-800を用いた上記分散液の粒径が質量平均径で71nm(着色剤分散液Ca1)、101nm(着色剤分散液Ca2)、108nm(着色剤分散液Ca3)、122nm(着色剤分散液Ca4)のものを得た。

【0127】(会合工程) 前述の「HP-1」～「HP-11」、「LP-1」～「LP-11」及び「着色剤分散液Bka1」～「着色剤分散液Bka4」、「着色剤分散液Ya1」～「着色剤分散液Ya5」、「着色剤分散液Ma1」～「着色剤分散液Ma4」、「着色剤分散液Ca1」～「着色剤分散液Ca4」をそれぞれ下記表4、表6、表8及び表10に示す組み合わせで混合し、さらにイオン交換水2000mlを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を付けた反応容器に入れ攪拌する。30℃に調整した後、この溶液に5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を加え、pHを11.0に調整した。ついで、塩化マグネシウム6水和物526gをイオン交換水720mlに溶解した水溶液を攪拌下、30℃にて10分間で添加した。その後、3分間放置した後、昇温を開始し、液温度90℃まで6分で昇温する(昇温速度:10℃/分)。その状態で粒径をコールターカウンターTAAにて測定し、体積平均粒径が6.5μmになった時点で塩化ナトリウム1150gをイオン交換水7000mlに溶解した水溶液を添加し粒子成長を停止させ、さらに継続して液温度を80～95℃の範囲で、また、攪拌時間を1時間から10時間まで変化させ塩析/融着させる。その後、8℃/mi

(13)

23

nの条件で30℃まで冷却し、塩酸を添加し、pHを
2.0に調整し、攪拌を停止した。生成した着色粒子を
濾過し、イオン交換水で繰り返し洗浄し、その後、40
℃の温風で乾燥し、着色粒子を得た。得られた着色粒子*

(着色粒子 Bkb)

24

*の物性を下記表5、表7、表9及び表11に示す。

【0128】

【表4】

| 着色粒子番号 | 分散液番号(粒径) | | | 反応温度 | 反応時間 | 備考 |
|-----------|-----------|---------|-----------|------|------|-----|
| | HP(Dx) | LP(Dy) | 着色剤(Dz) | | | |
| 着色粒子Bkb1 | 1(85) | 1(119) | Bka2(93) | 85℃ | 2時間 | 本発明 |
| 着色粒子Bkb2 | 2(93) | 2(123) | Bka2(93) | 85℃ | 2時間 | 本発明 |
| 着色粒子Bkb3 | 3(84) | 3(121) | Bka2(93) | 95℃ | 1時間 | 本発明 |
| 着色粒子Bkb4 | 4(110) | 4(132) | Bka4(126) | 85℃ | 2時間 | 本発明 |
| 着色粒子Bkb5 | 1(85) | 4(132) | Bka3(109) | 90℃ | 6時間 | 本発明 |
| 着色粒子Bkb6 | 5(120) | 4(132) | Bka4(126) | 85℃ | 2時間 | 本発明 |
| 着色粒子Bkb7 | 6(98) | 4(132) | Bka3(109) | 85℃ | 2時間 | 本発明 |
| 着色粒子Bkb8 | 7(95) | 4(132) | Bka3(109) | 80℃ | 10時間 | 本発明 |
| 着色粒子Bkb9 | 5(120) | 8(133) | Bka4(126) | 85℃ | 2時間 | 比較 |
| 着色粒子Bkb10 | 1(85) | 8(133) | Bka1(76) | 85℃ | 2時間 | 比較 |
| 着色粒子Bkb11 | 9(93) | 9(119) | Bka4(126) | 85℃ | 2時間 | 比較 |
| 着色粒子Bkb12 | 10(93) | 10(119) | Bka4(126) | 85℃ | 2時間 | 比較 |
| 着色粒子Bkb13 | 11(93) | 11(119) | Bka4(126) | 85℃ | 2時間 | 比較 |

【0129】

※20※【表5】

| 着色粒子番号 | 表面の比率 As/Ps | 内部の比率 Ai/Pi | 体積平均粒径 (μm) | 備考 |
|-----------|----------------|----------------|-----------------------------|-----|
| 着色粒子Bkb1 | 7.2 | 0.09 | 6.9 | 本発明 |
| 着色粒子Bkb2 | 10.3 | 0.18 | 6.1 | 本発明 |
| 着色粒子Bkb3 | 3.6 | 0.36 | 6.0 | 本発明 |
| 着色粒子Bkb4 | 2.4 | 0.07 | 6.2 | 本発明 |
| 着色粒子Bkb5 | 2.4 | 0.09 | 5.9 | 本発明 |
| 着色粒子Bkb6 | 2.4 | 0.09 | 5.9 | 本発明 |
| 着色粒子Bkb7 | 2.4 | 0.18 | 6.2 | 本発明 |
| 着色粒子Bkb8 | 2.4 | 0.18 | 6.2 | 本発明 |
| 着色粒子Bkb9 | 1.8 | 0.09 | 6.9 | 比較 |
| 着色粒子Bkb10 | 1.8 | 0.09 | 7.3 | 比較 |
| 着色粒子Bkb11 | 0 | 0 | 7.5 | 比較 |
| 着色粒子Bkb12 | — | — | 6.9 | 比較 |
| 着色粒子Bkb13 | — | — | 6.9 | 比較 |

【0130】

【表6】

(14)

25

26

(着色粒子 Yb)

| 着色粒子番号 | 分散液番号(粒径) | | | 反応温度 | 反応時間 | 備考 |
|----------|-----------|---------|----------|------|------|-----|
| | HP(Dx) | LP(Dy) | 着色剤(Dz) | | | |
| 着色粒子Yb1 | 1(85) | 1(119) | Ya2(101) | 85℃ | 2時間 | 本発明 |
| 着色粒子Yb2 | 2(93) | 2(123) | Ya2(101) | 95℃ | 1時間 | 本発明 |
| 着色粒子Yb3 | 3(84) | 3(121) | Ya2(101) | 85℃ | 2時間 | 本発明 |
| 着色粒子Yb4 | 4(110) | 4(132) | Ya4(125) | 85℃ | 2時間 | 本発明 |
| 着色粒子Yb5 | 1(85) | 5(119) | Ya3(110) | 85℃ | 2時間 | 本発明 |
| 着色粒子Yb6 | 3(84) | 6(120) | Ya5(101) | 85℃ | 2時間 | 本発明 |
| 着色粒子Yb7 | 6(98) | 4(132) | Ya5(101) | 85℃ | 2時間 | 本発明 |
| 着色粒子Yb8 | 7(95) | 4(132) | Ya3(110) | 80℃ | 10時間 | 本発明 |
| 着色粒子Yb9 | 5(120) | 8(133) | Ya4(125) | 85℃ | 2時間 | 比較 |
| 着色粒子Yb10 | 1(85) | 8(133) | Ya1(70) | 85℃ | 2時間 | 比較 |
| 着色粒子Yb11 | 9(93) | 9(119) | Ya4(125) | 85℃ | 2時間 | 比較 |
| 着色粒子Yb12 | 10(93) | 10(119) | Ya4(125) | 85℃ | 2時間 | 比較 |
| 着色粒子Yb13 | 11(93) | 11(119) | Ya4(125) | 85℃ | 2時間 | 比較 |

【0131】

* * 【表7】

| 着色粒子番号 | 表面の比率 As/Ps | 内部の比率 Al/Pl | 体積平均粒径 (μm) | 備考 |
|----------|----------------|----------------|-----------------------------|-----|
| 着色粒子Yb1 | 7.2 | 0.09 | 6.9 | 本発明 |
| 着色粒子Yb2 | 10.3 | 0.18 | 6.1 | 本発明 |
| 着色粒子Yb3 | 3.6 | 0.36 | 6.0 | 本発明 |
| 着色粒子Yb4 | 2.4 | 0.07 | 6.2 | 本発明 |
| 着色粒子Yb5 | 7.2 | 0.09 | 5.9 | 本発明 |
| 着色粒子Yb6 | 7.2 | 0.36 | 5.9 | 本発明 |
| 着色粒子Yb7 | 2.4 | 0.18 | 6.2 | 本発明 |
| 着色粒子Yb8 | 2.4 | 0.18 | 6.2 | 本発明 |
| 着色粒子Yb9 | 1.8 | 0.09 | 6.9 | 比較 |
| 着色粒子Yb10 | 1.8 | 0.09 | 7.3 | 比較 |
| 着色粒子Yb11 | 0 | 0 | 7.5 | 比較 |
| 着色粒子Yb12 | — | — | 6.9 | 比較 |
| 着色粒子Yb13 | — | — | 6.9 | 比較 |

【0132】

※ ※ 【表8】

(着色粒子 Mb)

| 着色粒子番号 | 分散液番号(粒径) | | | 反応温度 | 反応時間 | 備考 |
|----------|-----------|---------|----------|------|------|-----|
| | HP(Dx) | LP(Dy) | 着色剤(Dz) | | | |
| 着色粒子Mb1 | 1(85) | 1(119) | Ma2(101) | 85℃ | 2時間 | 本発明 |
| 着色粒子Mb2 | 2(93) | 2(123) | Ma2(101) | 95℃ | 1時間 | 本発明 |
| 着色粒子Mb3 | 3(84) | 3(121) | Ma2(101) | 85℃ | 2時間 | 本発明 |
| 着色粒子Mb4 | 4(110) | 4(132) | Ma4(122) | 85℃ | 2時間 | 本発明 |
| 着色粒子Mb5 | 1(85) | 5(119) | Ma3(108) | 85℃ | 2時間 | 本発明 |
| 着色粒子Mb6 | 3(84) | 6(120) | Ma3(108) | 85℃ | 2時間 | 本発明 |
| 着色粒子Mb7 | 6(98) | 4(132) | Ma3(108) | 85℃ | 2時間 | 本発明 |
| 着色粒子Mb8 | 7(95) | 4(132) | Ma3(108) | 80℃ | 10時間 | 本発明 |
| 着色粒子Mb9 | 5(120) | 8(133) | Ma4(122) | 85℃ | 2時間 | 比較 |
| 着色粒子Mb10 | 1(85) | 8(133) | Ma1(71) | 85℃ | 2時間 | 比較 |
| 着色粒子Mb11 | 9(93) | 9(119) | Ma4(122) | 85℃ | 2時間 | 比較 |
| 着色粒子Mb12 | 10(93) | 10(119) | Ma4(122) | 85℃ | 2時間 | 比較 |
| 着色粒子Mb13 | 11(93) | 11(119) | Ma4(122) | 85℃ | 2時間 | 比較 |

【0133】

【表9】

(15)

27

28

| 着色粒子番号 | 表面の比率 As/Ps | 内部の比率 Ai/Pi | 体積平均粒径 (μm) | 備考 |
|-----------|----------------|----------------|-----------------------------|-----|
| 着色粒子 Mb1 | 7.2 | 0.09 | 6.9 | 本発明 |
| 着色粒子 Mb2 | 10.3 | 0.18 | 6.1 | 本発明 |
| 着色粒子 Mb3 | 3.6 | 0.36 | 6.0 | 本発明 |
| 着色粒子 Mb4 | 2.4 | 0.07 | 6.2 | 本発明 |
| 着色粒子 Mb5 | 7.2 | 0.09 | 5.9 | 本発明 |
| 着色粒子 Mb6 | 7.2 | 0.36 | 5.9 | 本発明 |
| 着色粒子 Mb7 | 2.4 | 0.18 | 6.2 | 本発明 |
| 着色粒子 Mb8 | 2.4 | 0.18 | 6.2 | 本発明 |
| 着色粒子 Mb9 | 1.8 | 0.09 | 6.9 | 比較 |
| 着色粒子 Mb10 | 1.8 | 0.09 | 7.3 | 比較 |
| 着色粒子 Mb11 | 0 | 0 | 7.5 | 比較 |
| 着色粒子 Mb12 | — | — | 6.9 | 比較 |
| 着色粒子 Mb13 | — | — | 6.9 | 比較 |

【0134】

* * 【表10】

(着色粒子 Cb)

| 着色粒子番号 | 分散液番号(粒径) | | | 反応温度 | 反応時間 | 備考 |
|-----------|-----------|---------|----------|------|------|-----|
| | HP(Dx) | LP(Dy) | 着色剤(Dz) | | | |
| 着色粒子 Cb1 | 1(85) | 1(119) | Ca2(101) | 85°C | 2時間 | 本発明 |
| 着色粒子 Cb2 | 2(93) | 2(123) | Ca2(101) | 95°C | 1時間 | 本発明 |
| 着色粒子 Cb3 | 3(84) | 3(121) | Ca2(101) | 85°C | 2時間 | 本発明 |
| 着色粒子 Cb4 | 4(110) | 4(132) | Ca4(122) | 85°C | 2時間 | 本発明 |
| 着色粒子 Cb5 | 1(85) | 5(119) | Ca3(108) | 85°C | 2時間 | 本発明 |
| 着色粒子 Cb6 | 3(84) | 6(120) | Ca3(108) | 85°C | 2時間 | 本発明 |
| 着色粒子 Cb7 | 6(98) | 4(132) | Ca3(108) | 85°C | 2時間 | 本発明 |
| 着色粒子 Cb8 | 7(95) | 4(132) | Ca3(108) | 80°C | 10時間 | 本発明 |
| 着色粒子 Cb9 | 5(120) | 8(133) | Ca4(122) | 85°C | 2時間 | 比較 |
| 着色粒子 Cb10 | 1(85) | 8(133) | Ca1(71) | 85°C | 2時間 | 比較 |
| 着色粒子 Cb11 | 9(93) | 9(119) | Ca4(122) | 85°C | 2時間 | 比較 |
| 着色粒子 Cb12 | 10(93) | 10(119) | Ca4(122) | 85°C | 2時間 | 比較 |
| 着色粒子 Cb13 | 11(93) | 11(119) | Ca4(122) | 85°C | 2時間 | 比較 |

【0135】

※ ※ 【表11】

| 着色粒子番号 | 表面の比率 As/Ps | 内部の比率 Ai/Pi | 体積平均粒径 (μm) | 備考 |
|-----------|----------------|----------------|-----------------------------|-----|
| 着色粒子 Cb1 | 7.2 | 0.09 | 6.9 | 本発明 |
| 着色粒子 Cb2 | 10.3 | 0.18 | 6.1 | 本発明 |
| 着色粒子 Cb3 | 3.6 | 0.36 | 6.0 | 本発明 |
| 着色粒子 Cb4 | 2.4 | 0.07 | 6.2 | 本発明 |
| 着色粒子 Cb5 | 7.2 | 0.09 | 5.9 | 本発明 |
| 着色粒子 Cb6 | 7.2 | 0.36 | 5.9 | 本発明 |
| 着色粒子 Cb7 | 2.4 | 0.18 | 6.2 | 本発明 |
| 着色粒子 Cb8 | 2.4 | 0.18 | 6.2 | 本発明 |
| 着色粒子 Cb9 | 1.8 | 0.09 | 6.9 | 比較 |
| 着色粒子 Cb10 | 1.8 | 0.09 | 7.3 | 比較 |
| 着色粒子 Cb11 | 0 | 0 | 7.5 | 比較 |
| 着色粒子 Cb12 | — | — | 6.9 | 比較 |
| 着色粒子 Cb13 | — | — | 6.9 | 比較 |

【0136】 上で上記「着色粒子 Bkb1～着色粒子 Cb13」にそれぞれ疎水性シリカ(数平均一次粒子径: 10nm、疎水化度: 63)を1質量%及び疎水性酸化チタン(数平均一次粒子径: 25nm、疎水化度: 60)添加し、ヘンシェルミキサーにより混合してトナ

ーを得た。これらを「トナー Bkc' 1」～「トナー Cc' 13」とする。

【0137】 なお、形状及び粒径等の物性に関しては着色粒子及びトナーのいずれも差異は無い。

【0138】 上記トナーの各々に対してシリコーン樹脂

(16)

29

を被覆した体積平均粒径 $60\mu\text{m}$ のフェライトキャリアを混合し、トナー濃度が6%の現像剤を調製した。これらをトナーに対応して、「現像剤Bkc1」～「比較用現像剤Cc13」とする。

【0139】この現像剤を下記表12及び表13の構成で組み合わせた。

【0140】

【表12】

| 実施例番号 | Bk 現像剤 |
|-------|----------|
| 実施例1 | 現像剤Bkc1 |
| 実施例2 | 現像剤Bkc2 |
| 実施例3 | 現像剤Bkc3 |
| 実施例4 | 現像剤Bkc4 |
| 実施例5 | 現像剤Bkc5 |
| 実施例6 | 現像剤Bkc6 |
| 実施例7 | 現像剤Bkc7 |
| 実施例8 | 現像剤Bkc8 |
| 比較例1 | 現像剤Bkc9 |
| 比較例2 | 現像剤Bkc10 |
| 比較例3 | 現像剤Bkc11 |
| 比較例4 | 現像剤Bkc12 |
| 比較例5 | 現像剤Bkc13 |

30

【0141】

【表13】

| 実施例番号 | Bk 現像剤 | Y 現像剤 | M 現像剤 | C 現像剤 |
|-------|----------|---------|---------|---------|
| 実施例9 | 現像剤Bkc1 | 現像剤Yc1 | 現像剤Mc1 | 現像剤Cc1 |
| 実施例10 | 現像剤Bkc2 | 現像剤Yc2 | 現像剤Mc2 | 現像剤Cc2 |
| 実施例11 | 現像剤Bkc3 | 現像剤Yc3 | 現像剤Mc3 | 現像剤Cc3 |
| 実施例12 | 現像剤Bkc4 | 現像剤Yc4 | 現像剤Mc4 | 現像剤Cc4 |
| 実施例13 | 現像剤Bkc5 | 現像剤Yc5 | 現像剤Mc5 | 現像剤Cc5 |
| 実施例14 | 現像剤Bkc6 | 現像剤Yc6 | 現像剤Mc6 | 現像剤Cc6 |
| 実施例15 | 現像剤Bkc7 | 現像剤Yc7 | 現像剤Mc7 | 現像剤Cc7 |
| 実施例16 | 現像剤Bkc8 | 現像剤Yc8 | 現像剤Mc8 | 現像剤Cc8 |
| 比較例6 | 現像剤Bkc9 | 現像剤Yc9 | 現像剤Mc9 | 現像剤Cc9 |
| 比較例7 | 現像剤Bkc10 | 現像剤Yc10 | 現像剤Mc10 | 現像剤Cc10 |
| 比較例8 | 現像剤Bkc11 | 現像剤Yc11 | 現像剤Mc11 | 現像剤Cc11 |
| 比較例9 | 現像剤Bkc12 | 現像剤Yc12 | 現像剤Mc12 | 現像剤Cc12 |
| 比較例10 | 現像剤Bkc13 | 現像剤Yc13 | 現像剤Mc13 | 現像剤Cc13 |

【0142】ここで調製した現像剤を使用し、デジタル複写機Konica7075を用い定着器の構成を下記に示す構成に変更して実写評価を実施した。

【0143】定着方式としては圧接方式の加熱定着装置を用いた。具体的構成は下記の如くである。

【0144】表面をPFA（テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）のチューブで被覆した（厚み： $120\mu\text{m}$ ）内径 40mm で全幅が 310mm の、ヒーターを中央部に内蔵した円柱状の厚み 1.0mm のアルミ合金を加熱ローラー（上ローラー）として有し、表面が同様にスポンジ状シリコンゴム（アスカ-C硬度：48；厚み 2mm ）で構成された内径 40mm の肉厚 2.0mm の鉄芯金を有する加圧ローラー（下ローラー）を有している。ニップ幅は 5.8mm とした。この定着装置を使用して、印字の線速を $480\text{mm}/\text{sec}$ に設定した。

【0145】なお、定着装置のクリーニング機構は装着していない。加熱ローラーの温度を 130°C ～ 220°C まで 5°C 刻みで変更し、ドット面積率が30%の1ドットハーフトーン画像を使用し、 55kg の用紙を使用し、定着オフセットの発生温度（高温側/低温側）及び 160°C でのコスリ定着率を算出した。コスリ定着率とは、直径 5cm の円筒状の 1kg のおもりにサラシ布を巻き、 $10\text{cm}/\text{sec}$ の条件にて定着画像を10往復こすり、こすった後のサラシ布の汚れをマクベス濃度計の反射濃度で測定した。反射濃度は、布自体の反射濃度を「0」とする相対反射濃度である。

【0146】また、加熱ローラー定着温度設定を 170°C とし、1枚間欠印字にて画素率が15%の文字原稿を常温常湿環境（ $20^{\circ}\text{C}/50\%\text{RH}$ ）にて20万枚印字した。その前後でのベタ黒画像濃度及びカブリ濃度を測定した。ベタ黒濃度は絶対反射濃度であり、カブリは紙

(17)

31

の反射濃度を「0」とする相対反射濃度である。

*【表14】

【0147】

*

| 実施例番号 | オフセット温度 | | こすり定着 サラシ汚れ濃度 | 画像濃度 | | | |
|-------|---------|---------|------------------|------|-------|------|-------|
| | 低温側 | 高温側 | | 初期 | | 20万枚 | |
| | | | | 濃度 | カブリ | 濃度 | カブリ |
| 実施例 1 | 130℃ | 220℃ 以上 | 0.000 | 1.42 | 0.000 | 1.42 | 0.000 |
| 実施例 2 | 130℃ | 220℃ 以上 | 0.000 | 1.42 | 0.000 | 1.42 | 0.000 |
| 実施例 3 | 135℃ | 220℃ 以上 | 0.000 | 1.42 | 0.000 | 1.42 | 0.000 |
| 実施例 4 | 130℃ | 220℃ 以上 | 0.001 | 1.42 | 0.000 | 1.42 | 0.000 |
| 実施例 5 | 135℃ | 220℃ 以上 | 0.000 | 1.42 | 0.000 | 1.42 | 0.001 |
| 実施例 6 | 130℃ | 220℃ 以上 | 0.000 | 1.43 | 0.000 | 1.42 | 0.000 |
| 実施例 7 | 135℃ | 220℃ 以上 | 0.001 | 1.42 | 0.000 | 1.42 | 0.001 |
| 実施例 8 | 135℃ | 220℃ 以上 | 0.000 | 1.42 | 0.000 | 1.42 | 0.000 |
| 比較例 1 | 145℃ | 190℃ | 0.007 | 1.43 | 0.000 | 1.42 | 0.022 |
| 比較例 2 | 145℃ | 190℃ | 0.007 | 1.42 | 0.000 | 1.42 | 0.021 |
| 比較例 3 | 155℃ | 165℃ | 0.012 | 1.42 | 0.001 | 1.45 | 0.021 |
| 比較例 4 | 135℃ | 220℃ 以上 | 0.013 | 1.42 | 0.001 | 1.45 | 0.019 |
| 比較例 5 | 155℃ | 165℃ | 0.013 | 1.41 | 0.001 | 1.40 | 0.022 |

【0148】表14から、本発明のトナーを用いると定着性とオフセット性が両立し、しかも長期使用してもカブリが増加しないことがわかる。

【0149】また、ここで調製した現像剤を使用し、中間転写体を有するカラー複写機を使用して評価を実施した。Y/M/C/Bkの現像器を積層型感光体の周囲に配置し、各色をそれぞれ感光体上に現像した後に中間転写体上に各色ずつ転写し、中間転写体上にフルカラー画像を形成した後に画像形成支持体である紙に転写する中間転写体を有する構成のものを使用した。なお、感光体のクリーニングはブレードクリーニング方式を採用した。

【0150】具体的構成は下記の如くである。表面をスポンジ状シリコンゴム（アスカ-C硬度：30：厚み8mm）で被覆した内径30mmで全幅が310mmの、ヒーターを中央部に内蔵した円柱状の厚み1.0mmのアルミ合金を加熱ローラー（上ローラー）として有し、表面が同様にスポンジ状シリコンゴム（アスカ-C硬度：30：厚み2mm）で構成された内径40mmの肉厚2.0mmの鉄芯金を有する加圧ローラー（下ローラー）を有している。ニップ幅は5.8mmとした。この定着装置を使用して、印字の線速を180mm/secに設定した。ニップ幅は6.6mmである。なお、加熱ローラーは表面をPFAのチューブ（50μm）で

被覆してある。

【0151】定着の温度は上ロールの表面温度で制御し、170℃の設定温度とした。なお、シリコンオイルは塗布していない。

【0152】なお、定着装置のクリーニング機構は装着していない。加熱ローラーの温度を130℃～220℃まで5℃刻みで変更し、ドット面積率が各色10%の1ドットハーフトーン画像（全体で40%）を使用し、55kgの用紙を使用し、定着オフセットの発生温度（高温側/低温側）及び160℃でのコスリ定着率を算出した。コスリ定着率とは、直径5cmの円筒状の1kgのおもりにサラシ布を巻き、10cm/secの条件にて定着画像を10往復こすり、こすった後のサラシ布の汚れをマクベス濃度計の反射濃度で測定した。反射濃度は、布自体の反射濃度を「0」とする相対反射濃度である。

【0153】また、加熱ローラー定着温度設定を170℃とし、1枚間欠印字にて総画素率が45%のフルカラー画像を常温常湿環境（20℃/50%RH）にて5万枚印字した。その前後でのベタ黒画像濃度及びカブリ濃度を測定した。ベタ黒濃度は絶対反射濃度であり、カブリは紙の反射濃度を「0」とする相対反射濃度である。

【0154】

【表15】

(18)

33

34

| 実施例番号 | オフセット温度 | | こすり定着 サラシ汚れ濃度 | 画像濃度 | | | |
|-------|---------|---------|------------------|------|-------|------|-------|
| | 低温側 | 高温側 | | 初期 | | 5万枚 | |
| | | | | 濃度 | カブリ | 濃度 | カブリ |
| 実施例 9 | 135℃ | 220℃ 以上 | 0.000 | 1.42 | 0.000 | 1.42 | 0.000 |
| 実施例10 | 135℃ | 220℃ 以上 | 0.000 | 1.42 | 0.000 | 1.42 | 0.000 |
| 実施例11 | 140℃ | 220℃ 以上 | 0.000 | 1.42 | 0.000 | 1.42 | 0.000 |
| 実施例12 | 135℃ | 220℃ 以上 | 0.001 | 1.42 | 0.000 | 1.42 | 0.000 |
| 実施例13 | 135℃ | 220℃ 以上 | 0.000 | 1.42 | 0.000 | 1.42 | 0.001 |
| 実施例14 | 135℃ | 220℃ 以上 | 0.000 | 1.43 | 0.000 | 1.42 | 0.000 |
| 実施例15 | 135℃ | 220℃ 以上 | 0.001 | 1.42 | 0.000 | 1.42 | 0.001 |
| 実施例16 | 140℃ | 220℃ 以上 | 0.000 | 1.42 | 0.000 | 1.42 | 0.000 |
| 比較例 6 | 150℃ | 190℃ | 0.009 | 1.43 | 0.000 | 1.42 | 0.026 |
| 比較例 7 | 150℃ | 190℃ | 0.009 | 1.42 | 0.000 | 1.42 | 0.028 |
| 比較例 8 | 160℃ | 165℃ | 0.015 | 1.42 | 0.001 | 1.45 | 0.026 |
| 比較例 9 | 140℃ | 220℃ 以上 | 0.015 | 1.42 | 0.001 | 1.45 | 0.025 |
| 比較例10 | 160℃ | 165℃ | 0.018 | 1.41 | 0.001 | 1.40 | 0.023 |

【0155】表15から、本発明のカラートナーを用いると定着性とオフセット性が両立し、しかも長期使用してもカブリが増加しないことがわかる。

【0156】

【発明の効果】本発明により、小粒径静電潜像現像用トナーで定着性とオフセット性の両立を図ることのできる静電潜像現像用トナー及びその製造方法を提供することができた。

フロントページの続き

(72)発明者 大村 健
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AB03 CA08 CA14
EA05 EA07 EA10